SCIENCE DU SOL - 1989 - Vol. 27, 3, pp. 201-214

Evolution des lipides naturels d'un podzol forestier induite par l'apport d'engrais minéraux : hydrocarbures, cétones, alcools

A. AMBLES[1]
P. JAMBU[2]
B. NTSIKOUSSALABONGUI[1]

RESUME

La fertilisation minérale d'un podzol accélère le turn-over des lipides et provoque des remaniements dans leur composition. Les transformations observées sont le résultat d'une stimulation de divers processus biologiques : synthèse, dégradation, et bioxydation ménagée de la chaîne carbonée conduisant à la formation de cétones, d'alcools et d'acides gras à partir de lipides peu ou pas oxygénés.

Après ving ans de fertilisation (apport de NPK ou P seul), toutes ces transformations se traduisent par une diminution du taux de lipides du sol. Parmi les composés restants, la proportion de lipides à chaîne courte essentiellement d'origine microbienne augmente. Les lipides à longue chaîne carbonée diminuent nettement parmi les alcanes et aussi parmi les alcools non combinés (après apport de NPK seulement). Mais leur proportion augmente parmi les méthylcétones et les alcools des cérides où l'on retrouve des composés issus de l'oxydation ménagée.

EVOLUTION OF NATURAL LIPIDS INDUCED BY MINERAL FERTILIZATION IN A FOREST PODZOL : HYDROCARBONS, KETONES, ALCOHOLS

Lipids were extracted from a forest podzol fertilized for 20 years (mineral supply of P or NPK). The distribution of lipids in control is shown on Fig. 1 and 2 for alkanes, in Fig. 3 for ketones, in Fig. 5 for unesterified alcohols and Fig. 7 for alcohols of cerides.

Treatment activates the turn-over of lipids and their distribution is changed as it is shown on Table 2, 3 and 4 and on Fig. 4, 6 and 8. Transformations observed are the result of stimulation of different biological processes : synthesis, degradation and mild biooxydation. The last process induces the formation of ketones, alcohols, and fatty acids, from alkanes of other compounds poor in oxygen.

These different transformations lead to a decrease of the amount of soil lipids (Table I). Among the residual compounds, the rate of short-chain lipids, essentially of microbial origin, increases. The rate of long-chain ones (chiefly of plant origin) clearly decreases for alkanes and unesterified alcohols (after a NPK supply only). But it increases for methylketones and alcohols of cerides where compounds issued of mild oxidation are observed.

(1) Laboratoire de CHIMIE. URA 489 au CNRS

(2) Laboratoire de PEDOLOGIE. URA 721 au CNRS
Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau, 86022 Poitiers Cedex.

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

INTRODUCTION

Les lipides des sols correspondent aux substances carbonées insolubles dans l'eau et solubles dans les solvants organiques. Ils tendent à s'accumuler dans les milieux acides comme les podzols ou mal aérés comme les tourbes (JAMBU et al., 1978).

Les composés stockés dans de tels milieux ont été étudiés par BILONG (1979), MAGNOUX (1982), NTSIKOUSSALABONGUI (1983) et SECOUET (1986).

Or, il est important d'éliminer le plus possible les substances lipidiques du sol car elles ralentissent la croissance des plantes en freinant le développement des racines (McCALLA et al., 1963), en inhibant la germination des graines (GUENZI et McCALLA, 1963) et en rendant leur nutrition plus difficile par abaissement de la tension superficielle de l'eau (PRILL et al., 1949 a-b) et par imperméabilisation de la surface des particules du sol (BRAIDS et MILLER, 1975).

La fertilisation des sols acides fait nettement diminuer leur taux de lipides malgré un accroissement des apports végétaux et des synthèses microbiennes (JAMBU et al., 1987). La stimulation de la minéralisation ou de la biotransformation des lipides par la fertilisation doit profondément modifier la composition de la fraction persistant dans le sol car la dégradation des lipides est sélective. En effet, MOUCAWI et al., (1981 a-b) ont montré que le coefficient de décomposition de ces substances croît en raison inverse de la longueur de la chaîne carbonée. Cet effet est particulièrement net en milieu acide. Ces mêmes auteurs ont aussi constaté que le taux de décomposition dépend également de la nature des fonctions oxygénées portées par la chaîne carbonée.

Nous nous proposons d'étudier comparativement la nature des lipides du sol dans des parcelles témoins et des parcelles fertilisées d'un même champ d'essai afin de dégager l'influence de la fertilisation sur les mécanismes de transformation des lipides. Nous n'aborderons ici que les composés linéaires appartenant aux familles suivantes : hydrocarbures, cétones, alcools non combinés et estérifiés. Dans ces familles de composés, on trouve des marqueurs d'origine ou d'évolution. Ainsi les alcanes $\leqslant C_{20}$ qui ne présentent aucune prépondérance des composés impairs ont une distribution propre aux hydrocarbures issus de l'activité microbienne (STEVENSON, 1966 ; JONES, 1970 ; COLINA-TEJADA, 1985). Les alcanes à très longue chaîne carbonée $\geqslant C_{29}$ parmi lesquels dominent nettement les composés impairs sont caractéristiques des hydrocarbures issus des végétaux supérieurs (KOLATTUKUDY, 1980). Des recherches effectuées au laboratoire nous ont montré que les composés de longueur intermédiaire C_{21} à C_{28} inclus) peuvent être d'origine microbienne ou végétale (MAGNOUX, 1982 ; COLINA-TEJADA, 1985).

Les méthylcétones à longue chaîne carbonée sont absentes des végétaux supérieurs et se forment dans les sols ou les sédiments à partir des acides ou des alcanes selon les mécanismes réactionnels suivants (DAVIS, 1968 ; MORRISON, 1969 ; ARPINO et al., 1972) :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow{\text{ß-oxydation}} CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

$$\xrightarrow{\text{décarboxylation}} CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}CH_3$$

$$\text{ou : } CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{\text{ß-oxydation}} CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}CH_3$$

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

Les substances ainsi formées ont une prédominance de chaînes à nombre impair d'atomes de carbone. Ce sont donc des marqueurs d'oxydation.

Les alcools linéaires du sol peuvent en partie être directement hérités des plantes supérieures où ils se trouvent soit à l'état libre, soit combinés aux acides gras des cires cuticulaires. Ce sont alors des composés à nombre de carbone préférentiellement pair (KOLATTUKUDY, 1975). Mais ils peuvent également résulter de la biooxydation terminale des n-alcanes et sont alors préférentiellement impairs (HUNT, 1972). Par ailleurs, la réduction enzymatique des acides gras donnant des composés préférentiellement pairs est également possible (KOLATTUKUDY, 1975). Finalement, dans le sol, ce sont toujours les composés pairs qui dominent (MORRISON, 1969), mais étant donné leurs différentes origines possibles, ces alcools ne peuvent pas être de très bons marqueurs.

I. MATÉRIEL ET MÉTHODES

L'essai de fertilisation a été installé en 1963 dans la forêt landaise à proximité de Pierroton. Le sol est un podzol hydromorphe très sableux sans horizon A_2 et à horizon B_2h meuble avec des îlots indurés. L'humus est un moder. Les pins maritimes couvrant le sol ont été plantés lors de l'installation de l'essai. Ce dernier comporte trois types de parcelles : celles n'ayant reçu aucun engrais (T), celles ayant reçu des phosphates (T + P), soit 200 unités tous les 10 ans à l'état de scories ou de $Ca_3(PO_4)_2$, celles ayant reçu en plus des phosphates, des engrais azotés et potassiques (T + NPK), soit 30 à 60 unités an^{-1} de K à l'état de K_2SO_4 et 60 unités an^{-1} d'N à l'état de $(NH_2)_2CO$ ou de NH_4NO_3.

Chaque essai comporte six répétitions. Pour chaque traitement, l'identification des composés lipidiques a été effectuée sur un échantillon moyen réalisé à partir de 18 prélèvements, soit 3 sur chacune des six parcelles d'un même traitement. Seul l'horizon A_1 (30 cm) où se concentrent les lipides (RIGHI, 1977) a été récolté. Les résultats analytiques concernant cet horizon montrent que la fertilisation a peu modifié le pH, mais elle a fait diminuer le rapport C/N de 27 à 22 et le taux de matière organique de 3,9 à 2,1 (JAMBU et al., 1987).

Les lipides ont été extraits au Soxhlet durant 24 h par le mélange éther de pétrole (60-80°C)-acétate d'éthyle 3/1. L'extraction directe donne les lipides libres. Les lipides associés sont ensuite extraits après solubilisation des composés humiques (par $Na_4P_2O_7$ 0,1 M) qui retiennent des matières organiques hydrophobes (KHAN et SCHNITZER, 1972) et attaque du résidu par HCl-HF 2,5 %, à froid durant 48 h. Le traitement acide a été préconisé par WANG et al., (1969).

Chaque extrait lipidique est pré-séparé en fractions neutre, acide et polaire par passage sur colonne de silice potassique (McCARTHY et DUTHIE, 1962). La fraction neutre est ensuite placée au sommet d'une colonne de silice et éluée par des mélanges éther-éther de pétrole de polarité croissante afin de séparer différentes familles : hydrocarbures, cérides, cétones et alcools. Les hydrocarbures sont fractionnés sur tamis moléculaire de 5A en n-alcanes et n-alcanes ramifiés et cycliques. La fraction « cétones » est séparée en méthylcétones et en cétones triterpéniques par traitement à l'urée : les méthylcétones forment réversiblement avec l'urée des composés d'insertion (clathrates) alors que les cétones triterpéniques ne peuvent s'incorporer dans le réseau cristallin de l'urée. Les alcools, non combinés sont acétylés puis également traités par l'urée : les acétates aliphatiques (essentiellement des n-acétates), adduits, peuvent ainsi être séparés des acétates triterpéniques, non adduits. Les cérides sont transestérifiés et les alcools ainsi libérés sont acétylés. Toutes les fractions isolées sont séchées sous vide pour éliminer les solvants et pesées. Les résultats sont exprimés en $mg.kg^{-1}$ de terre sèche (ppm).

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

L'identification des constituants de chaque famille a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse avec un appareil Packard 427 muni d'un détecteur FID, d'un injecteur de ROS et d'une colonne capillaire de 25 m (CP Sil 5, Chrompack). La pression du gaz vecteur est de 1 bar et l'élévation de température de 2 degrés par minute. (Température four 120-290°C ; température injecteur et détecteur : 290°C). Les spectres de masse ont également été enregistrés avec un appareil KRATOS MS 25 couplé à un appareil de chromatographie en phase gazeuse PERKIN ELMER Sigma 3 et un ordinateur. Les conditions de chromatographie sont les mêmes que précédemment.

II. RÉSULTATS ET DISCUSSION

A) Hydrocarbures linéaires (n-alcanes)

A la suite de la fertilisation, le taux d'hydrocarbures totaux de la fraction libre diminue (Tableau I). Ces hydrocarbures sont majoritairement des n-alcanes (> 85 %).

Tableau I : Variation pondérale (m g.kg—1) des différentes familles de lipides consécutive à l'apport d'engrais.
Variation of weight (mg.kg—1) for different soil lipid fractions in relation with amendment.

Familles	Fraction « libre »			Fraction « associée »		
	T	T + P	T + NPK	T	T + P	T + NPK
Hydrocarbures totaux	41	30	29	13	20	10
dont n-alcanes	35	26	26	nd	nd	nd
Méthylcétones	9	4	6	4	nd	nd
n-alcools primaires non combinés	57	58	41	48	12	35
Cérides*	41	39	39	5	4	11

* A la suite de la transestérification nécessaire à l'étude des n-alcools combinés il apparaît que ceux-ci représentent environ 50 % des cérides.
n.d. : non déterminé.

1. Sol témoin

La Figure I donne la distribution des « n-alcane libres » en milieu non fertilisé. Leur nombre de carbone va de C_{16} à C_{35}. On distingue :

- *des composés courts* ($\leqslant C_{20}$) à peine représentés et manifestement d'origine microbienne. Il n'apparaît, en effet, aucune prépondérance des composés impairs, la valeur du CPI* étant égale à l'unité (Tableau II).
- *des composés longs* ($\geqslant C_{29}$) caractérisés par une forte prépondérance des chaînes carbonées impaires typiques des alcanes hérités des végétaux supérieurs.
- *des composés à longueur de chaîne moyenne* (C_{21} à C_{28} inclus) parmi lesquels les composés impairs sont légèrement dominants (CPI = 2 - Tableau II).

La figure 2 illustre la distribution des n-alcanes associés aux colloïdes du sol témoin. Ils se distinguent des précédents par une plus forte abondance relative des composés courts par rapport aux longs. Ces derniers présentent la même distribution que leurs homologues de la fraction libre.

* CPI Carbon Prefential Index = alcanes impairs/alcanes pairs (COOPER et BRAY, 1963).

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

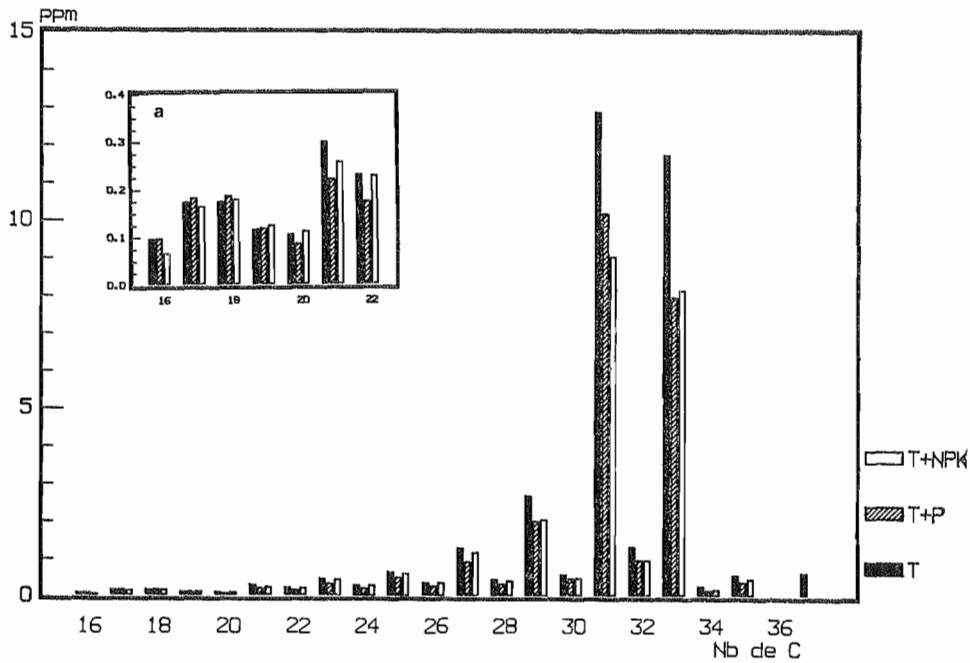

Figure 1 : Histogramme de répartition des n-alcanes de la fraction libre isolés des sols témoin et amendés (mg n-alcanes/kg sol).
Distribution of free n-alkanes extracted from control and fertilized soils (ppm).
a : Scale expansion for short C_{16}-C_{22} components.

Tableau II : Evolution relative et valeurs de CPI* des n-alcanes de la fraction libre.
Variation of the concentration of free n-alkanes (relatively to control) and CPI values.*

Nombre de carbone	Variation pondérale par rapport au témoin Δ%		C.P.I.*		
	T + P	T + NP	T	T+P	T+NPK
$\leqslant C_{20}$	— 3	— 4	1	1	1
$> C_{20} \leqslant C_{28}$	— 25	— 4	2	2	2
$> C_{28}$	— 27	— 24	12	13	12

* CPI : Σ alcanes impairs/Σ alcanes pairs.

2. Sols fertilisés

Après fertilisation, chaque groupe évolue de manière distincte.

Pour la *fraction libre* (Tableau II) la quantité globale de composés courts varie peu. En fait, certains alcanes diminuent fortement alors que d'autres augmentent (Figure I). La quantité d'alcanes très longs diminue d'environ 25 % quel que soit le mode de fertilisation (Tableau II). Les composés intermédiaires évoluent comme les plus courts après un apport de NPK, ou comme les plus longs après un apport de P seul.

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

Dans l'ensemble, les alcanes de la fraction libre diminuent d'autant plus qu'ils sont plus longs (Tableau II). Si la dégradation intervenait seule, on observerait l'inverse (MOUCAWI et al., 1981-a). Mais les synthèses microbiennes surtout productrices de composés courts, compensent en partie les pertes dans une gamme allant de C_{16} à C_{28} après addition de NPK et de C_{16} à C_{20} après addition de P seul. Une telle production d'hydrocarbures courts et moyens par les microorganismes a déjà été obtenue expérimentalement par MAGNOUX (1982) après addition d'argile à l'horizon A_1 du même sol et incubation.

Les quantités d'hydrocarbures totaux de la fraction associée varient peu (T + NPK) ou même augmentent après fertilisation (Tableau I). Leur teneur en n-alcanes n'a pu être déterminée par inclusion sur tamis moléculaires 5A (quantités trop faibles). Cependant, les n-alcanes présentant des pics bien résolus en chromatographie en phase gazeuse, nous avons pu dresser leur histogramme de distribution (Fig. 2). Même si les évolutions ne peuvent être appréhendées que de *façon relative,* il apparaît clairement qu'après fertilisation les composés linéaires en C_{16} et C_{18} deviennent majoritaires (témoin : C_{19}). Ces deux composés pourraient être issus de la réduction biologique des monoacides correspondants (composés ubiquistes), comme cela a été observé par COLINA-TEJADA (1985).

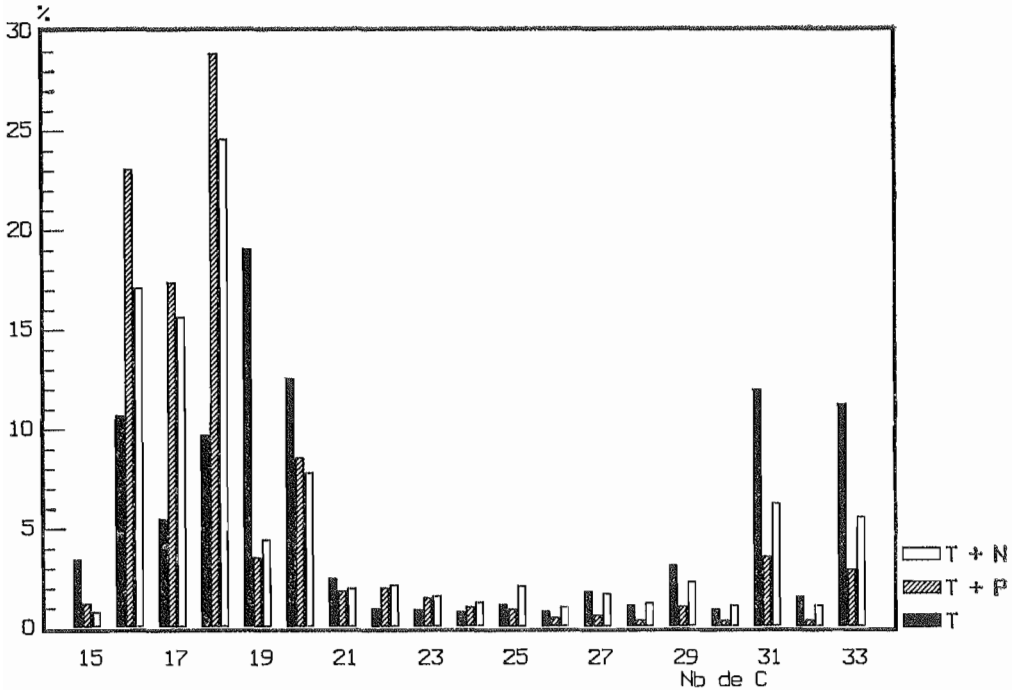

Figure 2 : Histogramme de distribution des n-alcanes de la fraction associée des sols témoin et amendés (% des n-alcanes totaux associés).
Distribution of bound n-alkanes extracted from control and fertilized soils (% bound n-alkanes).

B) Méthylcétones

1. Sol témoin

Pour la fraction libre, la distribution est bimodale (Figure 3) avec :
- un motif court C_{19}-C_{21} don tle mode est en C_{21}
- un motif long C_{23}-C_{33} dont le mode est centré en C_{27}

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

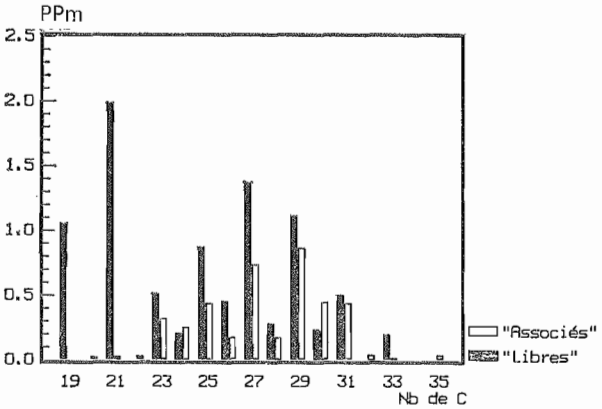

Figure 3 : Histogramme de répartition des mythylcétones des fractions libre et associée du sol témoin (mg/kg sol).

Distribution of free and bound methylketones in control (ppm).

La répartition est analogue à celle déjà observée pour divers sédiments (DASTILLUNG et al, 1980). Dans la fraction associée, le motif court est pratiquement absent. Le motif long centré en C_{29} apparaît donc moyennement plus long que celui de la phase libre.

2. Sols fertilisés

L'apport d'engrais provoque une diminution du taux global de méthylcétones (Tableau I) qui devient trop faible pour en déterminer valablement les constituants dans la fraction associée.

Quelle que soit la nature des apports, au sein de la fraction libre, la fertilisation induit une forte diminution voire même une dégradation complète des composés les plus courts (Figure 4). Une simple stimulation de la microflore du sol par incubation à 28°C, au laboratoire, donne le même résultat (MAGNOUX, 1982).

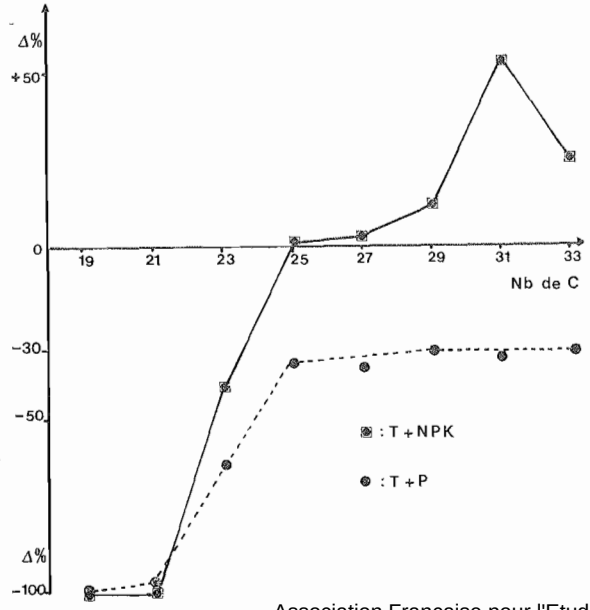

Figure 4 : Evolution quantitative des méthylcétones de la fraction libre (composés impairs) après fertilisation (relativement au témoin).

Variation of free methylketones (odd components) after fertilization (relatively to control).

Au niveau du motif à composés longs, l'évolution dépend du type de fertilisation. Un apport de P seul est suivi d'une dégradation d'environ 30 % des méthylcétones à nombre de C $\geqslant$ 25 alors qu'une fertilisation complète NPK provoque au contraire une augmentation de ces mêmes substances. Comme celles-ci ont des longueurs de chaîne carbonée identiques à celles des hydrocarbures impairs longs d'origine végétale, elles doivent en dériver par β-oxydation selon le schéma d'évolution précédemment donné. Le coefficient d'oxydation des alcanes est d'autant plus faible que ceux-ci ont une chaîne carbonée plus longue comme le montrent les résultats suivants :

Longueur de la chaîne carbonée	C_{25}	C_{27}	C_{29}	C_{31}	C_{33}
Méthylcétone/alcane correspondant	1,4	1,2	0,6	0,08	0,03

Cette discrimination tend à montrer que le processus est d'origine biologique.

C) Alcools linéaires primaires non combinés

Les alcools alipathiques sont dans ce sol exclusivement des alcools linéaires primaires. Ils correspondent donc à une classe importante de composés (Tableau I) : ils représentent 48 % des alcools totaux non combinés dans la fraction libre et 67 % dans la fraction associée. Le reliquat est constitué essentiellement d'alcools triterpéniques (NTSIKOUSSALABONGUI, 1983).

1. Sol témoin

Les alcools des fractions libres et associées sont très différents par leur distribution (Figure 5). Les alcools libres présentent une empreinte végétale très nette car ils sont dominés par le composé en C_{28}, fortement majoritaire dans les débris végétaux couvrant le sol (SECOUET, 1986). A côté de cela, les alcools en C_{22} et C_{24} prédominent largement dans la fraction associée. La présence de ces deux composés est vraisemblablement liée à l'activité microbienne (biosynthèse ou biotransformation) car, dans les litières forestières leur importance augmente avec le degré de décomposition des débris végétaux (SECOUET, 1986).

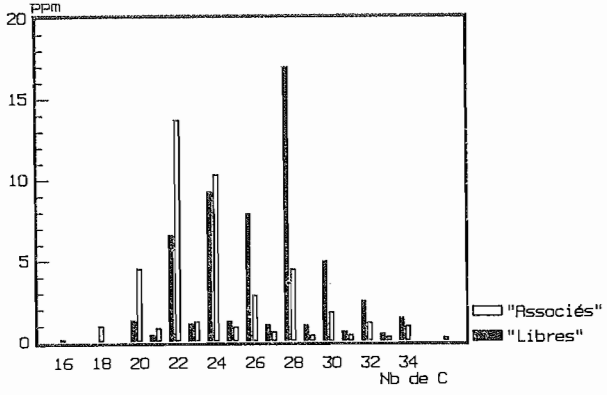

Figure 5 : Histogrammes de distribution des alcools linéaires primaires non combinés des fractions libre et associée du sol témoin (mg n-alcools/kg sol).

Distribution of free and bound unesterified alcohols extracted from control (ppm).

2. Sols fertilisés

La fertilisation NPK fait décroître à la fois le taux d'alcools libres et associés, mais lorsqu'on n'apporte au sol que du phosphore, seule la fraction associée diminue (Tableau I). Le fait que les fractions libres et associées puissent évoluer indépendamment tient certainement à la différence d'origine de leurs constituants.

Après séparation des divers composés, il apparaît qu'un apport de NPK fait diminuer la quantité de tous les alcools libres et associés (Figure 6). Les

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

pertes augmentent avec la longueur de la chaîne carbonée. Si la dégradation intervenait seule, on observerait l'inverse (MOUCAWI et al., 1981-b). Mais, comme nous le verrons plus loin, les alcools les plus longs sont en partie transférés vers d'autres familles par estérification, ou par oxydation ménagée (NTSIKOUSSA-LABONGUI, 1983).

Lorsque l'amendement se limite à un apport de P, la fraction associée varie dans le même sens que précédemment avec des pertes beaucoup plus importantes (Figure 6). La fraction libre bien que pondéralement stable par rapport au témoin (Tableau I) subit un certain nombre de modifications (Figure 6). Il y a augmentation des composés impairs par rapport aux composés pairs, le CPI* dans la gamme C_{20}-C_{34} passant de 8,5 à 7,3. Ces alcools impairs supplémentaires pourraient résulter de l'oxydation terminale des hydrocarbures correspondants dont le taux diminue nettement.

Par ailleurs, au niveau des alcools pairs libres, la diminution des composés courts à moyens est compensée par une augmentation des alcools très longs (Figure 6). L'origine de ces derniers reste assez obscure : ils ne semblent pas être hérités des végétaux dans la mesure où l'alcool en C_{28}, majoritaire chez les plantes, n'augmente pas. On peut envisager un transfert des alcools à longue chaîne de la fraction associée vers la fraction libre, mais ce processus, s'il existe, n'intervient pas seul car les pertes mises en évidence dans la fraction associée ne compensent pas les gains observés au niveau des alcools libres.

Une partie au moins des alcools pairs à longue chaîne pourrait être d'origine microbienne car MAGNOUX (1982) a vu leur taux augmenter dans un horizon A_1 de podzol après addition de bentonite et incubation au laboratoire.

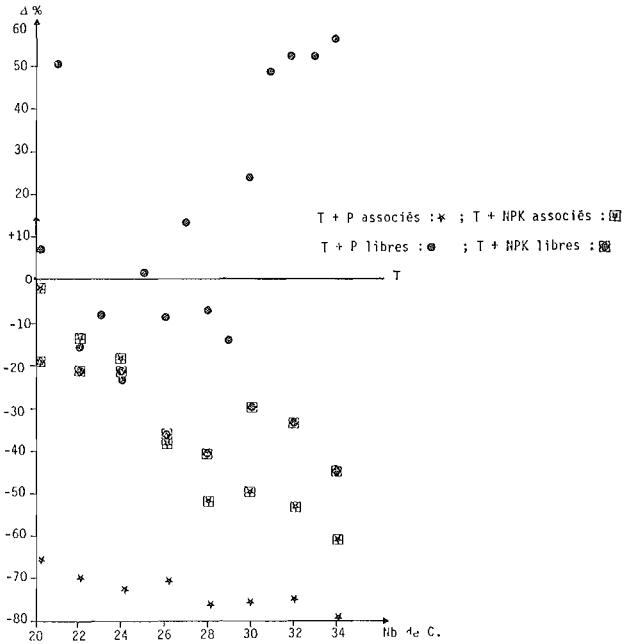

Figure 6 : Evolution quantitative des alcools linéaires primaires non combinés des fractions libre et associée après amendement du sol (% relativement au témoin).

Variation of the concentration of free and bound unesterified alcohols after fertilization (relatively to control).

* CPI des alcools = Σ des alcools pairs/Σ des alcools impairs.

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

D) « ALCOOLS COMBINÉS » A L'ÉTAT DE CÉRIDES

1. Sol témoin

Les « alcools combinés » sous forme de cérides des fractions libre et associée présentent des distributions assez proches, contrairement à celles des « alcools non combinés » de ces deux fractions. De plus, leur distribution diffère de celle des alcools non combinés et de celle des alcools des végétaux couvrant le sol (étudiés par MAGNOUX, 1982) par une proportion beaucoup plus faible d'octacosanol (C_{28}).

2. Sols fertilisés

Après fertilisation, la concentration de cérides dans la fraction libre ne varie pas (T : 41 ppm ; T + P et T + NPK : 39 ppm ; Tableau I). La distribution des alcools correspondants a cependant été remaniée : on observe notamment une baisse importante de la valeur du CPI (Tableau III) calculée pour l'ensemble de la gamme (C_{15}-C_{36}). Ceci s'explique par une proportion accrue des alcools impairs C_{27} et C_{29} et par l'apparition d'alcools en C_{31} et C_{33} (Tableau IV). Le nombre d'atomes de carbone de ces composés indique qu'ils proviennent des n-alcanes par oxydation terminale. Notons que ces alcools impairs n'existent à l'état non combiné que dans T + P. Dans T + NPK, ils pourraient être estérifiés dès leur apparition. Il est connu que la formation des esters au sein même du sol peut correspondre soit à une transestérification (échange entre « alcools non combinés » et « alcools combinés » soit à une bioestérification (association d'un alcool acide « non combiné » sous l'influence des microorganismes) (JAMBU et al., 1985).

Tableau III : Pourcentage d'« alcools combinés » $\leqslant C_{24}$ dans la fraction libre (relatif taux global de cérides) et valeur de CPI* de l'ensemble des alcools combinés.

Rate of « free » esterified $\leqslant C_{24}$ alcohols (relatively to the amount of total cerides) and Carbon Preferential Index (CPI) of total esterified alcohols.*

Traitements	Taux d'alcools combinés libres $\leqslant C_{24}$ (%)	CPI* alcools combinés	
		Fraction « libre » C_{15}-C_{36}	Fraction « associée » C_{16}-C_{32}
Témoin	53,9	10,7	10,9
T+P	36,8	9,1	2,2
T+NPK	31,0	6,5	6,0

* CPI des alcools : $\sum$ alcools pairs/$\sum$ alcools impairs.

Tableau IV : Proportion (relative au taux global de cérides) de quelques alcools impairs longs-combinés des cérides libres.

Percentage (relative to the amount of total cerides) of some esterified alcohols with a long odd chain.

%	T	T+NPK	T+P
C_{27}	1,16	2,18	1,37
C_{29}	0,89	2,11	2,42
C_{31}	—	1,43	0,74
C_{33}	—	1,14	0,36

Dans la fraction associée, la baisse du CPI calculé pour l'ensemble de la gamme (C_{16}-C_{32}) (Tableau III) est surtout liée à la forte augmentation de l'alcool

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

en C_{21} (+ 324 % pour T + NPK et 393 % pour T + P). D'après les résultats obtenus par COLINA-TEJADA (1985) et SECOUET (1986), ce composé serait essentiellement d'origine microbienne.

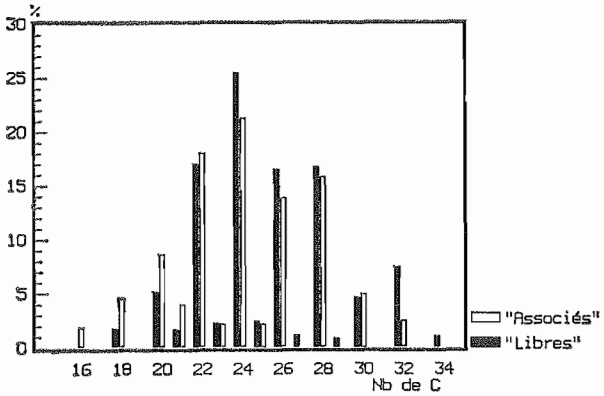

Figure 7 : Histogrammes de répartiton des « n-alcools combinés » à l'état de cérides des fractions libre et associée du sol témoin (% des n-alcools combinés, libres ou associés).

Distribution of alcohols esterified as free and bound cerides extracted from control.

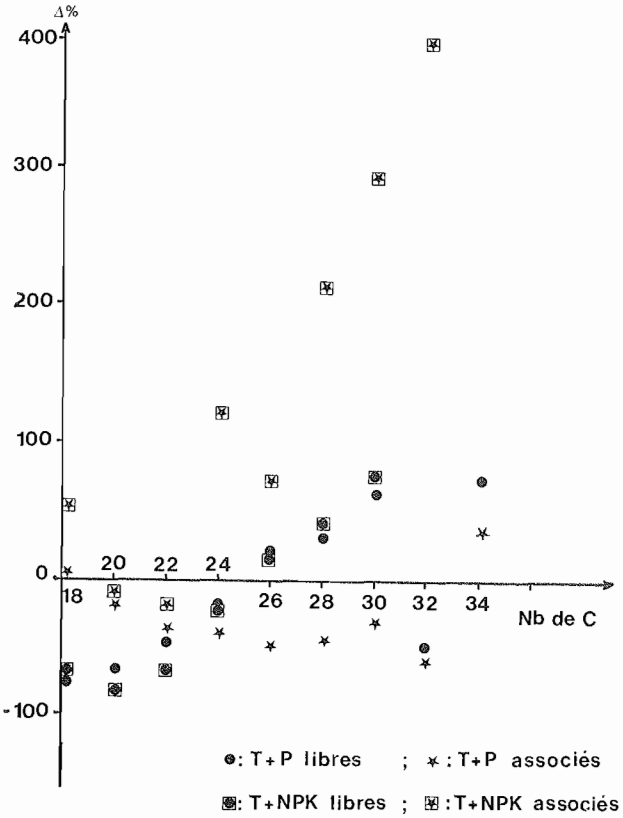

Figure 8 : Evolution quantitative des « alcools combinés » à l'état de cérides des fractions libre et associée, après fertilisation (relativement au sol témoin).

Variation of the concentration of alcohols esterified as free and bound cerides, after fertilization (relatively to control).

Si l'on considère individuellement les « alcools combinés », il apparaît que l'apport d'engrais au sol induit, dans la plupart des cas, une variation linéaire par rapport au témoin selon la longueur de la chaîne carbonée (Figure 8). Deux exceptions correspondent aux composés en C_{32} et C_{34} qui ne doivent

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

pas avoir la même origine. Pour la fraction libre, on observe une évolution identique pour T + NPK et T + P : tous les composés < C_{24} voient leur taux diminuer alors que celui des alcools les plus longs augmente. Il en résulte une baisse d'environ 20 % de la proportion d'alcools courts (Tableau III). Tout se passe donc comme si les esters formés étaient biologiquement d'autant plus stables et d'autant moins aptes à libérer ou échanger leur alcool combiné que la chaîne carbonée de celui-ci est plus longue.

Pour la fraction associée, on obtient encore dans T + NPK une évolution linéaire du taux d'« alcools combinés » avec le nombre de C (Figure 8). Cette évolution, pour les composés > C_{22} correspond à une augmentation en moyenne plus marquée que celle des « alcools combinés » correspondant de la fraction libre. Ces derniers sont certainement moins protégés contre la dégradation que leurs homologues associés à la matrice organo-minérale du sol. Pour T + P, il n'apparaît pratiquement plus de discrimination en fonction de la longueur de la chaîne carbonée (Figure 8).

CONCLUSION

Les divers remaniements observés au niveau des différentes familles sont le résultat d'une stimulation par la fertilisation de divers processus biologiques traduisant une activation des microorganismes. En premier lieu, l'apport d'engrais stimule les synthèses tant végétales que microbiennes. En ce qui concerne les végétaux, BROSSARD (1986) a montré que l'apport de débris végétaux au sol recevant NPK est trois fois supérieur à celui du témoin. Mais SECOUET (1986), étudiant l'évolution des lipides au niveau des litières végétales, a observé qu'en milieu fertilisé la libération des lipides dans le milieu est d'autant plus précoce et leur dégradation d'autant plus importante que la fertilisation est plus complète. Finalement en milieu fertilisé la quantité de lipides végétaux atteignant les horizons du sol à matière organique humifiée, est moins importante que dans le témoin.

L'activation des synthèses microbiennes se traduit par la production d'alcanes et d'alcools courts dont la proportion augmente dans le sol. Leur présence ne doit pas être considérée comme une accumulation, mais plutôt comme un indicateur d'une activité microbienne importante.

Dans l'ensemble, par rapport aux lipides d'origine végétale, la proportion de composés d'origine microbienne est plus importante en milieu amendé que dans le témoin.

A côté des synthèses, interviennent des processus de dégradation dont le plus drastique est la minéralisation. Ce processus est difficile à quantifier car on ne sait jamais si les pertes observées au niveau d'un composé correspondent à une minéralisation ou à un transfert. Néanmoins, comme le taux global de lipides diminue malgré une augmentation des apports minéraux, il est évident que la fertilisation accélère le turn-over des lipides du sol.

L'oxydation ne se traduit pas toujours par une minéralisation. Elle peut ne porter que sur le carbone terminal de la chaîne. A partir des hydrocarbures, il se forme ainsi des alcools qui subsistent à l'état libre dans T + P alors que dans T + NPK, ces mêmes composés ne restent à ce degré d'oxydation que dans la mesure où ils ont été estérifiés : les composés persistant à l'état libre pourraient être transformés en acides.

Pour T + NPK, il peut également y avoir une β-oxydation de la chaîne carbonée qui, à partir des alcanes donne des méthylcétones. Dans l'ensemble, les processus d'oxydation apparaissent d'autant plus importants et plus variés que la fertilisation est plus complète. Mais les processus d'oxydation ménagée ne sont pas le seul moyen de transfert des lipides d'une famille à une autre. Par bioestérification ou transestérification, il se fait également des échanges entre les alcools libres non combinés et ceux des cérides.

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

L'élimination des lipides du sol est d'autant plus difficile que ceux-ci ont une chaîne carbonée plus longue (MOUCAWI et al., 1981 a-b). Cette étude montre que le seul apport de phosphates au sol accélère la dégradation ou le transfert des composés les plus difficiles à éliminer. Le processus n'affecte pas toutes les familles car on observe encore une accumulation d'alcools à haut poids moléculaire non combinés et combinés. Lorsque la fertilisation est plus complète (T + NPK), l'accumulation des lipides à très longue chaîne carbonée se limite aux cérides. L'apport d'éléments minéraux au sol agit donc sur sa fertilité, non seulement en compensant des carences, mais également en facilitant l'élimination de composés organiques nocifs pour le bon développement des plantes (GUENZI et McCALLA, 1962 ; McCALLA et al., 1963).

Enfin, les chaînes aliphatiques des substances humiques, qui peuvent être pour partie au moins d'origine lipidique (SCHNITZER et NEYROUD, 1975) devraient évoluer parallèlement aux lipides au sens strict et porter plus de groupements fonctionnels oxygénés en milieu fertilisé que dans le sol témoin. Le processus de l'incorporation d'unités lipidiques aux composés humiques est en cours d'étude.

Reçu pour publication : Mai 1988
Accepté pour publication : Juillet 1989

BIBLIOGRAPHIE

ARPINO P., Van DORSSELAER A., SEVIER K. et **OURISSON G.**, 1972. — Les cires aériennes dans une forêt de pins. C.R. Acad. Sc., Paris, 275-D, 1837-2840.

BILONG P., 1979. — Evolution des composés humiques et lipidiques des sols de lande du Plateau de Millevaches. Doctorat de 3e Cycle, Poitiers, 114 p.

BRAIDS O.C. et **MILLER R.H.**, 1975. — « Fats Waxes, and Resins in Soil », in J.E. Gieseking, Ed. Soil Components, Vol. 1, Organic Components, Springer Verlag New York, 343-368.

BROSSARD M., 1986. — Effets de la sylviculture moderne sur la répartition, le niveau et l'état du stock organique des sols de la pinède des Landes de Gascogne. Doctorat de 3e Cycle, Poitiers, 147 p.

COLINA-TEJADA A., 1985. — Nature et Origine des lipides mobiles du sol. Doctorat de 3e Cycle, Poitiers, 107 p.

COOPER J.E. and **BRAY E.E.**, 1963. — A postulated role of fatty acids in petroleum formation. Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 1123-1127.

DAVIS J.B., 1968. — Paraffinic hydrocarbons in the sulfate-reducing bacterium *Desulvibrio desulfuricans*, Chem. Geol., 3, 155-160.

DASTILLUNG M, ALBRECHT P. et **OURISSON G.**, 1980. — Alipathic and polycyclic ketones in sediment : C_{27}-C_{35} ketones and aldehydes of the hopane series. J. Chem. Research, 2325-[illegible] 2

FUSTEC E., JAMBU P., BILONG P., AMBLES A. et **JACQUESY R.**, 1981. — Interrelation entre les lipides et le fer dans les sols. Influence de l'addition de fer à un horizon A_1 de podzol. Coll. Int. du CNRS n° 303. « Migration organominérales dans les sols tempérés ». Nancy 1979. Ed. du CNRS, 215-225.

GUENZI W. et McCALLA T., 1962. — Inhibition of germination and seedling development by crop residues. Soil Sci. Am. Proc., 26, 5, 456-458.

HUNT P.G., 1972. — Microbiology of terrestrial crude oil degradation, 1972, U.S. Nat. Tech. Inform. Serv. AD Rep. n° 742674, p. 17.

JAMBU P., BILONG P., AMBLES A., NTSIKOUSSALABONGUI B. et **FUSTEC E.**, 1987. — Influence d'apports minéraux sur l'évolution des lipides naturels de sols acides. Science du Sol, 25, 3, 161-172.

JAMBU P., FUSTEC E., et **JACQUESY R.**, 1978. — Les lipides des sols : nature, origine évolution, propriétés. Science du Sol, 4, 229-240.

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010

JAMBU P., MOUCAWI J., FUSTEC E., AMBLES A. et **JACQUESY R.**, 1985. — Interrelation entre le pH et la nature des composés lipidiques du sol : Etude comparée d'une rendzine et d'un sol lessivé glossique. Agrochimica. Vol. 29, n° 2, 3, 4, 186-198.

JONES J., 1970. — The origin and distribution of hydrocarbons in an Upland Moorland Soil and underlying shale. J. Soil Sci., 21, 2, 330-339.

KHAN S.V. and **SCHNITZER M.**, 1972. — The retention of hydrophobic organic compounds by humic acids. Geeochim. Cosmochim. Acta, 36, 745-754.

KOLATTUKUDY P., 1975. — In : Recent advances in the chemistry and biochemistry of plant lipids. Galliard T. et Mercer E. Ed. Academic Press, N-Y, 203-246.

KOLATTUKUDY P., 1980. — Cutin, suberin and waxes. The biochemistry of plants. Vol. 4 : Lipids, structure and function. P. Stumpf Ed., 571-645.

McCALLA T., GUENZI W. and **NORSTADT F.**, 1963. — Microbial studies of phytotoxic substances in the stubble-mulch system. Z. Allgem. Microbiol., 3, 202-210.

McCARTHY R.D. and **DUTHIE A.H.**, 1962. — A rapid quantitative method for the separation of free fatty acids from other lipids. J. Lipid. Research, 3, 117-119.

MAGNOUX P., 1982. — Etude de l'influence d'apport d'argiles sur la composition de la fraction lipidique d'un sol carencé. Doctorat de 3e Cycle, Poitiers, 115 p.

MORRISSON R.I., 1969. — Soil lipids. In : Organic Geochemistry, Eglinton G. and Murphy Ed. 558-575.

MOUCAWI J., FUSTEC E., JAMBU P., AMBLES A. et **JACQUESY R.**, 1981 a. — Biooxydation of added and natural hydrocarbons in soils : effect of iron. Soil Biol. Biochem., 13, 335-342.

MOUCAWI J., FUSTEC E., JAMBU P et JACQUESY R., 1981 b. — Decomposition of lipids in soils : free and esterified fatty acids, alcohols and ketones. Soil Biol. Biochem., 13, 461-468.

NTSIKOUSSALABONGUI B., 1983. — Influence d'amendements azotés et phosphorés sur l'évolution de la matière organique. Doctorat de 3e Cycle, Poitiers, 126 p.

PRILL E., BARTON L. and **SOLT M.**, 1949 a. — Effects of some surface-active agents on the growth of wheat roots in solution. Contrib. Boyce Thomson Inst. 15, 311-318.

PRILL E., BARTON L. and **SOLT M.**, 1949 b. — Effect of some organic acids on the growth of wheat roots in solution. Contrib. Boyce Thomson Inst., 15, 429-435.

RIGHI D., 1977. — Genèse et évolution des podzols et des sols hydromorphes des landes du Médoc. Doctorat ès Sciences Naturelles, Poitiers, 144 p.

SCHNITZER M. et **NEYROUD J.**, 1975. — Alkanes and fatty acids in humic substances. Fuel, 54(1), 17-19.

SECOUET B., 1986. — Mécanismes d'incorporation des lipides végétaux dans les sols : influence d'amendements azotés et phosphorés. Doctorat de 3e Cycle, Poitiers, 98 p.

STEVENSON F., 1966. — Lipids in soils. Amer. Oil Chem. Soc., 43, 4, 203-210.

WANG T.S.C., YU-CHENG LIANG, WEI-CHIANG SHEN., 1969. — Method of extraction and analysis of higher fatty acid and triglycerides in soils. Soil Sci., 107, 181-187.

Association Française pour l'Etude du Sol - www.afes.fr - 2010